

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-93120

(43)公開日 平成6年(1994)4月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 7/04	P			
B 2 9 C 55/02		7258-4F		
B 3 2 B 9/04		7258-4F		
27/36		7016-4F		
B 6 5 D 65/40	D	9028-3E		

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-240627

(22)出願日 平成4年(1992)9月9日

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 影山 公志

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 東 正信

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 示野 郁乃

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54)【発明の名称】 ガスバリヤー性包装材料

(57)【要約】

【目的】酸素バリヤー性に優れた包装材料を提供する。

【構成】2,6-ナフタレンジカルボン酸とグリコール成分とを主成分とする、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂からなる基材上に、酸化ケイ素等の無機物質の薄膜を、200~2000Åの厚さに形成する。基材への薄膜の形成方法は、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等のドライプレーティングのほか、プラズマCVD等のCVD法が可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】2, 6-ナフタレンジカルボン酸とグリコール成分とを主成分とするポリエステル系樹脂からなる基材上に無機物質の薄膜を形成してなるガスバリアー層を含むことを特徴とする、ガスバリアー性包装材料。

【請求項2】無機物質の薄膜が、酸化ケイ素であることを特徴とする、請求項1記載のガスバリアー性包装材料。

【請求項3】基材が延伸されていることを特徴とする、請求項1記載のガスバリアー性包装材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガスバリアー性に優れた包装材料に関する。より詳しくは、ガスバリアー層としての無機物質の薄膜を含む包装材料の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、酸素等の透過を防ぐ、ガスバリアー性を付与した包装材料としては、アルミニウム箔などの金属箔を、プラスチックフィルムをベースとする包装材料に積層したものが広く用いられている。また、アルミニウム箔に変えて、プラスチックフィルムに金属を真空蒸着したものも、同様に広く使用されている。これら金属箔や金属蒸着層を形成したものは、きわめて高いガスバリアー性を示すが、不透明であることが場合により欠点である。また、金属であるため、マイクロ波を透過させないことも、場合により欠点である。

【0003】この欠点を克服するため、酸化ケイ素を代表とする、透明な無機物質の薄膜をプラスチック基材に真空蒸着等により形成した、ガスバリアー性に優れた包装材料が提案されている。この無機物質の薄膜は、高いガスバリアー性を示すとともに、マイクロ波を透過可能である。

【0004】特に酸化ケイ素を用いたものは、200～2000Åという厚さで優れたガスバリアー性を示し、かつ、真空蒸着法により比較的安価で容易に製造できることから、一部実用化されている。例えば2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(25μm)に酸化ケイ素の薄膜(1000Å)を形成したものの酸素透過度は、2～3cc/m²・24hrs・atm程度である。

【0005】他方、成形容器にガスバリアー性を付与する場合には、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物やポリ塩化ビニリデンなどのガスバリアー性樹脂を含む構成とすることが一般的であったが、近年では、成形した容器の表面に、プラズマCVDなどの方法により前記無機物質の薄膜を形成する技術が提案されている。この技術は、プラスチックフィルムないしはシートにも応用される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記酸化ケイ素の薄膜を設ける基材フィルムとしては、ポリプロピ

レンやナイロンも使用可能であるが、実際には殆どがポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムであった。この理由は、ポリエチレンテレフタレートが耐熱性、寸法安定性、強度に優れ、しかも印刷適性にも優れるためである。また、成形容器の場合でも、ベースとなる樹脂はポリエチレンテレフタレートであった。この理由は、前記フィルムの場合とほぼ同様である。

【0007】しかし、このようなポリエチレンテレフタレートをベースとして酸化ケイ素の薄膜を形成した包装材料であっても、内容物によっては未だガスバリアー性が十分ではないことがあった。例えば、内容物として油脂分の多い食品や、例えばオレンジジュースのようにビタミンCなどの酸化分解しやすい物質を含む食品を収納する袋やボトルの場合、これら食品の酸化劣化、酸化分解を防止するため、酸素透過度はできる限り低く抑えることが必要であり、具体的には、1cc/m²・24hrs・atm以下であることが好ましい。

【0008】ガスバリアー性を改善する手段として、酸化ケイ素の薄膜の厚さを厚くすることが考えられるが、1000Åを超えると、ガスバリアー性の改善は殆ど見られず、かえって薄膜にクラックが発生する等の問題が生じていた。

【0009】そこで本発明は、無機物質の薄膜を形成した包装材料において、ガスバリアー性をさらに高めた、きわめて優れたガスバリアー性を有する包装材料を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、2, 6-ナフタレンジカルボン酸とグリコール成分とを主成分とするポリエステル系樹脂からなる基材上に、無機物質の薄膜を形成したガスバリアー層を含むことを特徴とする、ガスバリアー性包装材料である。本発明で形成する無機物質の薄膜の好ましい態様は、酸化ケイ素の薄膜である。

【0011】

【作用】本発明では、ベースとなる樹脂層としてガスバリアー性に優れたポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等の、2, 6-ナフタレンジカルボン酸とグリコール成分とを主成分とするポリエステル系樹脂を採用したので、ベースを透過する酸素が低く抑えられ、従って、包装材料全体としての酸素透過度が低く抑えられる。

【0012】

【実施例】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、特定の基材上に無機物質の薄膜を形成してなる、ガスバリアー層を含む包装材料である。

【0013】上記基材には、酸成分として2, 6-ナフタレンジカルボン酸を用い、グリコール成分としてエチレングリコールを重合させたポリエチレンナフタレート(以下PEN)、または、グリコール成分として1, 4

ーブタンジオールを重合させたポリブチレンナフタレート（以下PBN）を使用することができる。この樹脂は、従来のポリエチレンテレフタレートに比べ、酸素バリアー性が2～6倍程度優れている。

【0014】この樹脂を、目的に応じ、常法に従いフィルムまたはシートとし、あるいはブロー成形や射出成形により成形品とした後、この樹脂（基材）上に、無機物質の薄膜を形成する。

【0015】基材の厚さは任意であるが、フィルムまたはシートとした場合には、10～30 μ mの厚さが好ましく、また、ボトル等の容器とした場合には、0.1～2mmの厚さが好ましい。通常、フィルムないしシートの場合は、単層で用いるのではなく、他のフィルム等と積層して複合シートとし、袋等の材料とするので、上記厚さで十分である。また、容器の場合は、容器自体の強度や成形性を考慮して、上記厚さとするのが実用的である。

【0016】本発明で利用できる無機物質としては、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン等、公知の物質が適用できる。

【0017】また、無機物質の薄膜を形成する手段も任意である。例えば、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等のドライプレーティングが適用できる。これらの方法は、一般には減圧下において酸化ケイ素等の無機物質に熱等のエネルギーを与えて蒸発させ、基材に薄膜として堆積させるものである。また、無機物質を組成に含むガスを反応させて基材上に無機物質の薄膜を形成する、CVD法も適用できる。特に、高いエネルギーにより原料ガスをプラズマ状態として反応させる、プラズマCVDは、比較的低温で加工が可能のため、プラスチックへの適用に好適である。

【0018】プラズマCVDにより酸化ケイ素の薄膜を形成する場合に使用できる原料ガスとしては、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメトキシシランが例示できる。また、その際のキャリアーガスとしてはヘリウムが、プラズマ電源としては高周波電源（RF）；13.56MHz（50～100W）、あるいは直流電源（DC）；40KHz～400KHz（100～1000W）、真空度 10^{-2} ～ 10^{-3} Torrの条件が例示できる。なお、使用する電極は、基材がフィルムである場合には平行平板が、容器の場合には棒状電極がそれぞれ使用できる。

【0019】形成する無機物質の薄膜は、厚さ200～2000Åであることが好ましい。これよりも薄いと、膜ムラが発生して十分なガスバリアー性が得られないことがあり、これより厚い場合は、薄膜にクラックが発生しやすくなり、同様に十分なガスバリアー性が得られなくなる恐れがある。

【0020】本発明は、上述した基材上に無機物質の薄

膜を形成してなるガスバリアー層を、任意の位置に含むものである。すなわち、上記ガスバリアー層に任意の他の層を任意の位置に積層することができる。

【0021】例えば、袋等を形成するための柔軟性を有する包装材料に本発明を適用する場合、PEN（12 μ m）/Si_xO_y（1000Å）/PE（40 μ m）、PEN（12 μ m）/Si_xO_y（1000Å）/ONY（15 μ m）/CPP（60 μ m）などが例示できる。また、ボトルを形成する場合、Si_xO_y（1000Å）/PBN（20 μ m）/共重合ポリエステル（40 μ m）という構成が例示できる。なお、上記記号は以下の樹脂（フィルム）等を示す。

・Si_xO_y：酸化ケイ素

・PE：ポリエチレン

・ONY：延伸ナイロン

・CPP：無延伸ポリプロピレン

【0022】＜実験1＞Tダイキャスト法により、ポリエチレンナフタレート樹脂を厚さ25 μ mの未延伸フィルムとして形成した。このフィルムの酸素透過度は、66.7cc/m²・24hrs・atmであった。このフィルム上に、プラズマCVD法にて酸化ケイ素の薄膜を形成した（原料ガス：ヘキサメチルジシロキサン、直流電源：50KHz、800W、処理時間：7分間、真空度： 10^{-2} Torr）。得られた薄膜の組成はSiO₂、厚さは1200Åであった。このフィルムの酸素バリアー性を、モダン・コントロール社製の酸素透過率測定装置：OX-TRANにて測定したところ、1.5cc/m²・24hrs・atmであった。

【0023】＜実験2＞Tダイ延伸法により、ポリエチレンナフタレート樹脂を厚さ25 μ mの2軸延伸フィルム（延伸倍率：縦＝15倍、横＝10倍）として形成した。このフィルムの酸素透過度は、19.1cc/m²・24hrs・atmであった。このフィルム上に、実験1と同様に酸化ケイ素の薄膜を形成した。このフィルムの酸素バリアー性を測定したところ、0.3cc/m²・24hrs・atmであった。

【0024】＜実験3＞樹脂をポリブチレンナフタレートに変えた以外は実験1と同様に、厚さ25 μ mの未延伸フィルムを得た。このフィルムの酸素透過度は、28.6cc/m²・24hrs・atmであった。このフィルム上に、実験1と同様に酸化ケイ素の薄膜を形成した。このフィルムの酸素バリアー性を測定したところ、0.6cc/m²・24hrs・atmであった。なお、ポリブチレンナフタレート樹脂は結晶化速度が早いいため、延伸フィルムとして形成することは困難であった。

【0025】＜実験4＞樹脂をポリエチレンテレフタレートに変えた以外は実験1と同様に、厚さ25 μ mの未延伸フィルムを得た。このフィルムの酸素透過度は、180.3cc/m²・24hrs・atmであった。このフィルム上に、実験1と同様に酸化ケイ素の薄膜を形成

した。このフィルムの酸素バリアー性を測定したところ、 $3.9 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ であった。

【0026】＜実験5＞Tダイ延伸法により、ポリエチレンテレフタレート樹脂を厚さ $25 \mu\text{m}$ の2軸延伸フィルム（延伸倍率：縦＝15倍、横＝10倍）として形成した。このフィルムの酸素透過度は、 $50.1 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ であった。このフィルム上に、実験1と同様に酸化ケイ素の薄膜を形成した。このフィルムの酸素バリアー性を測定したところ、 $1.2 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ であった。

【0027】以上の結果を表1にまとめて示す。

【0028】

【表1】

基 材	酸素透過度*	
	薄膜形成前	薄膜形成後
PEN 未延伸	66.7	1.5
延伸	19.1	0.3
PBN 未延伸	28.6	0.6
PET 未延伸	180.3	3.9
延伸	50.1	1.2

*単位： $\text{cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$

【0029】以上の結果から明らかなように、本発明によるものは、いずれも従来のポリエチレンテレフタレートを基材とするものに比べて高いガスバリアー性を有するものである。特に、ガスバリアー性のみを考慮する場

合、延伸ポリエチレンナフタレートを用いたものが最も良好な結果を示した。

【0030】＜実験6＞ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート樹脂をそれぞれ用いて、インジェクションブロー法によりボトル形状の容器（容量：1リットル）を作成した。容器の平均肉厚は 0.6 mm であった。この容器の表面に、プラズマCVD法にて、酸化ケイ素の薄膜を形成した（原料ガス：1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、直流電源： 40 KHz 、 1000 W 、処理時間：7分間、真空度： 10^{-2} Torr ）。得られた薄膜の組成は SiO_2 、厚さは 1300 \AA であった。得られた容器1つ当たりの酸素透過量を測定したところ、PET容器は $0.010 \sim 0.020 \text{ cc/day}$ 、PEN容器は $0.002 \sim 0.007 \text{ cc/day}$ 、PBN容器は $0.005 \sim 0.010 \text{ cc/day}$ であり、本発明のものは従来の容器に比べて格段に酸素バリアー性に優れていた。

【0031】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、従来に比べて高いガスバリアー性を有する包装材料が得られる。従って、従来のポリエチレンテレフタレートに酸化ケイ素等を形成した包装材料を用いたのでは、ガスバリアー性が不十分であったために保存期間が短かった、酸素に対してきわめて敏感な内容物について、シェルフライフを1.5～3倍に延長させることができる。また、この包装材料は、十分なガスバリアー性を有し、かつ、透明で、マイクロ波の透過が可能な包装材料である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5
// B29K 67:00
B29L 7:00
9:00

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

4F
4F